

聚合物的光降解、光氧化和光稳定

〔瑞典〕 B. 朗 比 著
J. F. 拉贝克

科学出版社

聚合物的光降解、光氧化 和光稳定

(瑞典) B. 朗 比 著
J. F. 拉贝克

崔孟元 潘江庆 顾立莹 译
张 灿 岑静芬
胡兴洲 崔孟元 施良和 校

1986

内 容 简 介

高分子材料大量生产和广泛应用的同时,材料的老化尤其是光老化问题也随之日益突出。为此,科学家们进行了广泛深入的研究工作,取得了不少成果,积累了丰富的资料。本书就是高分子光化学中一本内容全面系统的有影响的著作。作者结合自己的研究成果,系统总结了大量的文献资料,详细阐述了各类聚合物的光降解和光氧化的规律及光稳定剂、抗氧化剂、光敏剂等各种助剂的特性和作用机理,以专门章节重点探讨了单线态氧和传能过程在聚合物光化学过程中的作用,并用大量篇幅介绍了光化学研究的各种实验方法和仪器设备。书末附有 2300 多篇参考文献。

本书可作为从事高分子材料和助剂制造、应用以及老化研究的科技人员的有用参考书,也适于作为高等院校有关专业的教学参考书。

B. Rånby, J. F. Rabek

PHOTODEGRADATION PHOTO-OXIDATION AND PHOTOSTABILIZATION OF POLYMERS

John Wiley & Sons, 1975

聚合物的光降解、光氧化 和 光 稳 定

[瑞典] B. 朗 比 著
J. F. 拉贝克

崔孟元 潘江庆 顾立莹 译
张 灿 岑静芬

胡兴洲, 崔孟元 施良和 校

责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 4 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1986 年 4 月 第一次印刷 印张: 19 1/8
印数: 0001—2,500 字数: 504,000

统一书号: 13031·3112

本社书号: 4223·13—4

定价: 5.40 元

译 者 的 话

随着聚合物材料的大量生产和广泛应用,这些材料的老化,特别是光老化问题引起了人们越来越大的关注,并进行了广泛深入的研究。这些研究包括两方面的内容,一是探讨老化的原因(包括各种外界因素对老化过程的影响),即老化的机理;二是研究如何防止或抑制老化,这就涉及到高分子改性、各种稳定剂的开发和应用以及稳定机理的研究。实际上,聚合物材料的发展是和聚合物的降解及稳定化问题的研究不可分的。迄今在上述领域已积累了大量的研究资料,其研究成果在生产实践上已获得广泛的应用。

近年来,相继出版了几本著作,对上述研究领域的研究成果进行评述。瑞典著名科学家朗比和拉贝克合著的《聚合物的光降解、光氧化和光稳定》一书便是其中非常突出的一部。该书的最大特点是内容丰富,全面系统,它对聚合物降解和稳定化研究的各个方面都进行了详细阐述,引用了大量文献资料,对光化学的基本原理也作了论述,使人们读了以后,能对这个领域的研究结果和发展状况有一个全面、清晰的了解。该书的另一特点是理论和实际结合,作者在书中不仅介绍了大量实验结果,而且以大量篇幅介绍了在降解和稳定化研究中应用的各种实验方法和技术。这对于从事这方面研究和应用的工作者来说都是非常有益的。该书的第二个特点,就是对这个领域的新发展,给予了高度的重视,如对单线态氧和传能过程在聚合物光化学过程中的作用,作者均以专门的章节进行了论述。总之,该书对于从事聚合物老化和防老化研究的科学工作者以及在聚合物材料工业和助剂制造工业部门工作的科技人员来说,都是一本非常有用的参考书。

我国现在正在大力发展聚合物的生产和加工工业,认识和解决老化问题具有越来越大的重要性。我们希望这本书的翻译出版

能对促进这方面的研究工作的开展及已有研究成果的应用起到一点作用。

参加本书翻译的同志有：崔孟元(第六、七章)，潘江庆(第五、八、九、十、十一章)，顾立莹(第十二、十三章)，张灿(第三、四章)，岑静芬(第一、二章、索引)。参加校核的有：胡兴洲、崔孟元和施良和三同志，由胡兴洲负责全稿的整理。

由于译者水平有限，译本中难免有错误和不当之处，欢迎读者批评指正。

序 言

本书旨在全面评述关于聚合物的光降解、光氧化和光稳定的基本规律及已有的研究成果。就作者所知，迄今所发表的有关聚合物化学的专著中，对聚合物光降解过程中包含的一些基本光化学反应及其动力学还未充分深入地讨论过。本书主要考虑那些在聚合物化学领域内工作的实验研究者的需要，因此书中包含了大量的实验方法、测定结果和图表。关于聚合物光降解、光氧化和光稳定的理论原理，本书只给出了一个基本轮廓；而对于那些还未完全阐明的涉及单线态氧和传能过程的光氧化机理的问题则给予了更多的注意，特别是强调了单线态氧在各种氧化反应、猝灭现象以及聚合物的降解和稳定化中的作用。

作者希望，这本书将会成为一本有用的参考书，它不仅对聚合物化学家，而且对光化学家、物理学家、生物学家以及在聚合物材料(塑料、橡胶、纤维、涂料)工业及助剂(光稳定剂及抗氧剂等)制造业中工作的大量科研人员和技术人员都是有用的。

作者力图以简洁而有条理的形式展示聚合物光化学研究领域的成就，并对原始文献作全面的评述。但是收集和引用在这方面发表的所有文章显然是不可能的，作者对这些难免的遗漏表示歉意。

对本书在有关材料的选取和处理方面无疑将会有争论和批评，作者诚恳欢迎各种批评和建议，以便以后再版时予以考虑。

B. 朗比, J. F. 拉贝克

目 录

第一章 光化学的基本原理	1
1.1 光及光能	1
1.2 辐射的吸收	3
1.3 光化学反应	6
1.4 量子产率	7
1.5 电子激发态	7
1.5.1 辐射过程	9
1.5.2 无辐射过程	10
1.5.3 电子激发态的寿命	12
1.5.4 系间穿越速率常数的测定	14
1.5.5 从光谱数据得到的资料	16
1.5.6 激发态的去活	22
1.5.7 无辐射能量传递过程	27
1.5.8 辐射能量传递	33
1.5.9 延迟发光	34
1.6 光化学动力学	36
1.6.1 光化学动力学的原理	36
第二章 聚合物降解的一般机理	45
2.1 聚合物中由于键解离而发生的原初反应	45
2.2 聚合物中羰基激发后的原初反应	52
2.3 降解过程中生成的自由基的电子自旋共振研究	54
2.3.1 电子自旋共振谱学介绍	54
2.3.2 电子自旋共振谱仪	62
2.3.3 聚烯烃降解的电子自旋共振研究	64
2.4 聚合物光降解和光交联的反应动力学	80

2.4.1	降解动力学介绍	80
2.4.2	光降解和光交联的动力学	85
2.4.3	光解聚动力学介绍	87
2.4.4	光降解的量子产率	88
第三章 聚合物氧化降解的一般机理		103
3.1	分子氧的物理性质	103
3.2	聚合物光氧化的机理	103
3.2.1	引发反应	104
3.2.2	高分子氢过氧化物的生成	104
3.2.3	高分子氢过氧化物的分解	105
3.2.4	过氧自由基的分子内链增长	105
3.2.5	羟基的生成	106
3.2.6	羰基和醛基的生成	106
3.2.7	链终止反应	108
3.3	关于聚合物氧化的物理方面的问题	109
3.4	聚合物光氧化动力学介绍	113
3.5	动力学测量实验方法	115
3.5.1	吸氧测量	115
3.5.2	速率常数的测定	118
3.6	化学发光反应	121
3.7	金属离子和金属氧化物在聚合物氧化反应中的作用	124
第四章 各别聚合物的光降解和光氧化		127
4.1	均链聚合物类	128
4.1.1	聚烯烃类	128
4.1.2	聚酮类	151
4.1.3	聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸酯类	160
4.1.4	聚乙烯基氨基甲酸酯类	173
4.1.5	聚苯乙烯类	173
4.1.6	聚丙烯腈	199

4.1.7	聚氯乙烯	201
4.1.8	聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯	205
4.1.9	聚乙烯基吡咯烷酮	208
4.1.10	聚二烯类	209
4.2	杂链聚合物类	221
4.2.1	聚醚类	221
4.2.2	聚硫化物类和聚砜类	234
4.2.3	聚碳酸酯类	238
4.2.4	聚酯类	241
4.2.5	聚酰胺类	248
4.2.6	聚酰亚胺类和聚酰胺-酰亚胺类	252
4.2.7	聚氨酯类	254
4.2.8	聚硅氧烷类	255
4.2.9	天然聚合物	257
4.2.10	高强度光辐照聚合物	266
第五章	聚合物光氧化的单线态氧机理	267
5.1	单线态氧的物理性质	267
5.2	单线态氧的制备方法	270
5.2.1	物理方法	271
5.2.2	化学方法	272
5.2.3	光敏化方法	273
5.3	单线态氧的化学反应	276
5.4	单线态氧参加的过程的动力学基础	279
5.4.1	单线态氧氧化的动力学	279
5.4.2	在敏化光氧化反应中测定 β 值的方法	280
5.4.3	单线态氧猝灭速率常数的测定	282
5.4.4	单线态氧 $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 的寿命	286
5.5	聚合物的单线态氧氧化和降解机理	287
第六章	聚合物的光敏化反应	291
6.1	溶液中聚合物的光化学过程	291

6.1.1	溶剂的光化学	291
6.1.2	溶剂对溶液中聚合物光化学过程的影响	301
6.2	溶液中和固态下聚合物的敏化光反应	304
6.2.1	敏化剂的基础光化学及其在聚合物光敏化降解和光氧化中的作用	305
6.2.2	聚合物的染料敏化光降解	331
6.2.3	聚合物的敏化光交联	343
第七章	聚合物中的能量传递	349
7.1	聚合物中分子间的能量传递	351
7.2	聚合物中分子内的能量传递	360
7.3	聚合物中由化学发光反应引起的能量传递	366
第八章	反应性气体中聚合物的光化学	367
8.1	单线态氧在大气中的生成	367
8.2	臭氧和聚合物的反应	369
8.3	原子氧和聚合物的反应	372
8.4	聚合物光老化中 SO_2 和 NO_2 的作用	373
8.5	聚合物的光氯化	375
第九章	可光降解聚合物在包装工业中的作用	376
第十章	聚合物对紫外光的稳定化	379
10.1	紫外光稳定化机理的简介	379
10.2	商品聚合物的稳定剂	380
10.2.1	颜料	380
10.2.2	具有羰基生色团的吸收剂	386
10.2.3	具有含氮生色团的吸收剂	391
10.2.4	作为光稳定剂的其它有机化合物	395
10.2.5	作为吸收剂的金属有机化合物	396
10.2.6	作为聚合物激发态猝灭剂的光稳定剂	399
10.2.7	光致变色吸收剂	401

10.2.8	高分子紫外光吸收剂	402
10.2.9	作为稳定剂的稳定聚合物	408
10.3	紫外光稳定剂的保护效率	408
10.4	光稳定剂在技术和经济方面的问题	411
10.5	紫外光稳定剂合成和应用中的新倾向	427
第十一章	聚合物氧化抑制机理	432
11.1	氧化抑制机理的介绍	432
11.2	抗氧剂抑制光降解的作用	438
11.3	在氧化和光氧化过程中协同效应的作用	438
第十二章	聚合物光化学中的实验方法	443
12.1	序言	443
12.2	光化学研究用的光源	443
12.2.1	太阳光	444
12.2.2	白炽弧光灯	445
12.2.3	激光光源	461
12.3	光化学方法与设备	463
12.3.1	紫外光的反射镜	463
12.3.2	光导纤维束	454
12.3.3	滤光器在光化学中的应用	466
12.3.4	单色器的应用	478
12.3.5	光化学反应器及液槽	478
12.3.6	光化学研究用的粘度计	486
12.4	光化学中的剂量法	489
12.5	光的测定	492
12.6	量子产率的测定	493
12.6.1	草酸铁钾露光计	494
12.6.2	草酸铈酰露光计	497
12.6.3	Reineck 盐露光计	498
12.6.4	MGL 露光计	499
12.6.5	硝基苯甲醛露光计	499

12.6.6	二苯甲酮-二苯甲醇露光计	500
12.6.7	苯丁酮露光计	501
12.6.8	适用于真空紫外波段的气相露光计	501
12.7	发光的测定	502
12.7.1	荧光光谱的测定	502
12.7.2	记录荧光发射谱方法的标准化的	507
12.7.3	荧光寿命的测定	508
12.7.4	磷光光谱及磷光寿命的测定	509
12.7.5	化学发光的测定	510
12.8	闪光光解	511
12.9	光化学实验室中的其它设备	516
第十三章	塑料的耐气候性	517
13.1	聚合物室外耐气候试验的方法	517
13.2	聚合物人工老化和耐气候试验的实验室方法	519
13.3	老化结果的解释	522
参考文献	527
索引	581

第一章 光化学的基本原理

1.1 光及光能

紫外光和可见光是电磁辐射谱的一部分。人们根据能量发射或光的特性来测量电磁辐射。后一种方法用来测量可见光，根据所成像的强度进行计算，而前一种方法则用来测量所有类型的辐射。在光化学中使用下面一些能量单位：

(1) 光子(量子)的辐射能。对于已知波长的光子来说，其辐射能由下式确定：

$$E = h\nu = h \frac{\bar{c}}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1.1)$$

式中 h 是 Planck 常数 (6.62×10^{-27} 尔格·秒)； ν 是频率 (秒^{-1})； λ 是单色光的波长 (\AA ，纳米或厘米)； \bar{c} 是光速 ($\bar{c} = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒)； $\bar{\nu}$ 是波数 (厘米^{-1}) (单位长度中波的数目)。

利用下面的公式，可以计算出以各种不同能量单位表示的光子的能量(式中 λ 以 \AA 为单位)：

$$\begin{aligned} E &= \frac{1.986 \times 10^{-8}}{\lambda} \text{ (尔格)} = \frac{4.634 \times 10^{-16}}{\lambda} \text{ (卡)} \\ &= \frac{1.24 \times 10^4}{\lambda} \text{ (电子伏)} = \frac{1.986 \times 10^{-15}}{\lambda} \text{ (焦耳)} \\ &= \frac{2.865 \times 10^5}{\lambda} \text{ (千卡/摩尔)} \\ &= \frac{1.197 \times 10^9}{\lambda} \text{ (焦耳/摩尔)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

一摩尔光子的能量叫做一个爱因斯坦。对于一已知波长的光(单色辐射)来说，用一个光子(量子)的能量乘以 Avogadro 数 ($6.023 \times$

10^{23}),就可得到一个爱因斯坦。例如对于波长为 3000 \AA 的辐射,一爱因斯坦能量为:

$$E = \frac{2.86 \times 10^5}{3000} = 95.3 \text{ 千卡/摩尔} \quad (1.3)$$

图 1.1是在电磁辐射的一个重要区域(对光化学来说)中光子能量与波长和频率的对照表。光的紫外区通常划分为近紫外区($4000-3000 \text{ \AA}$)、远紫外区($3000-2000 \text{ \AA}$)以及 Schuman 紫外区($2600-1200 \text{ \AA}$)。对有机光化学最重要的是 $2000-7000 \text{ \AA}$ 之间的区域,这是由于 2000 \AA 以上的光可以透过实验中使用的石英设备,而 7000 \AA 以上则已是红外区域了。

(2) 辐射能通量 (Φ)。它是指在单位时间 (t) 内发射出的能

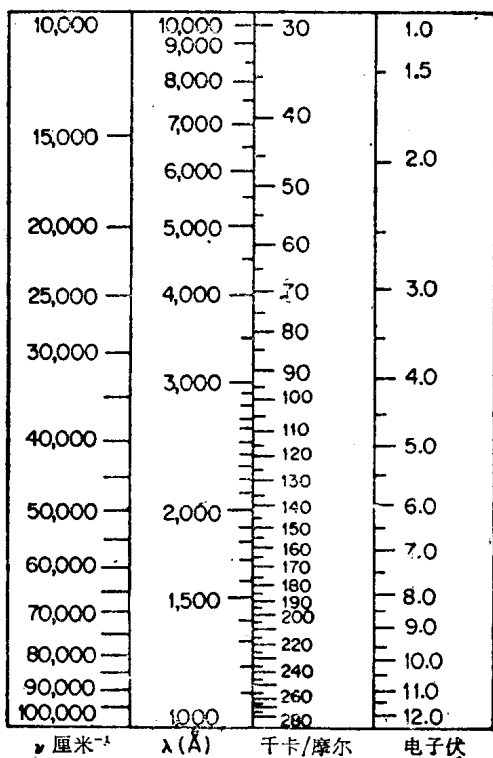


图 1.1 光子能量与波长及频率的关系

量(E):

$$\Phi = \frac{E}{t} \text{ (尔格/秒, 卡/秒或瓦)} \quad (1.4)$$

(3) 辐射强度 (I_0)。它是指在一给定表面的单位面积 (S) 上的人射辐射通量 (Φ):

$$I_0 = \frac{\Phi}{S} \text{ [尔格/(秒} \cdot \text{厘米}^2\text{)], [卡/(秒} \cdot \text{厘米}^2\text{)] 或} \\ \text{(瓦/厘米}^2\text{)} \quad (1.5)$$

(4) 辐射的体积吸收率 (I_v)。它由下面的方程决定:

$$I_v = \frac{\Phi}{V} \text{ [尔格/(秒} \cdot \text{厘米}^3\text{)], [卡/(秒} \cdot \text{厘米}^3\text{)] 或} \\ \text{(瓦/厘米}^3\text{)} \quad (1.6)$$

式中 V 是受辐照的体积(厘米³)。这个数值在工业上光化学反应器的计算中是非常重要的 [347-349, 541, 835, 843, 980-982, 1157, 1357, 1744]

1.2 辐射的吸收

只有当分子的两个能级之差正好等于一个光量子的能量时,它才能够吸收光:

$$E = h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.7)$$

式中 E_2 和 E_1 分别是一个分子在终态(高能级)和始态(低能级)的能量。

当反应介质的表面(例如光化学反应器的表面)受到强度为 I_0 的人射光辐照时,部分入射光被反射 (I_r),部分被吸收 (I_a),余下的部分 (I) 透过此介质:

$$I_0 = I_r + I_a + I \quad (1.8)$$

或

$$\frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I}{I_0} = 1 \quad (1.9)$$

I 和 I_0 的比值

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (1.10)$$

叫做透射比 (transmission ratio 或 transmittance)。这个值通常是以百分数的形式表示。

透过某溶液层的辐射强度由 Lambert-Beer 定律所决定:

$$\ln(I/I_0) = -alc' \quad (1.11)$$

或

$$\log(I/I_0) = -\epsilon lc \quad (1.12)$$

式中 a 是当被辐照物质的分子量未知时所使用的吸收系数 [厘米²/克, 升/(克·厘米)]; ϵ 是摩尔吸收系数 [厘米²/摩尔, 升/(摩尔·厘米)]; l 是被辐照层的厚度(厘米); 而 c' (克/厘米³, 克/升) 或 c (摩尔/厘米³, 摩尔/升) 是浓度。

从 Lambert-Beer 定律可知, 吸收系数 (a, ϵ) 是常数, 它们与浓度、层厚、辐射强度无关, 但是它们随着辐射波长而变化。

在实际应用中, 用消光值 E , 吸收值 A 或光密度值 D 等来表示 Lambert-Beer 定律更为方便:

$$E = A = D = \log(I_0/I) = \epsilon lc \quad (1.13)$$

对于两种或多种成分的混合物, 消光具有加和性质:

$$E = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \cdots + \epsilon_n c_n) \quad (1.14)$$

当已知四个消光系数值并且用两种波长的光进行测量时, 可确定两种组分的浓度:

$$E' = l(\epsilon'_1 c_1 + \epsilon'_2 c_2) \quad (\text{对 } \lambda' \text{ 的光}) \quad (1.15)$$

$$E'' = l(\epsilon''_1 c_1 + \epsilon''_2 c_2) \quad (\text{对 } \lambda'' \text{ 的光}) \quad (1.16)$$

λ' 和 λ'' 两种波长要这样选择, 即它们能被一种组分强烈吸收, 而被另一组分少量吸收。

消光 E 和透射比 T (%) 之间的关系为:

$$E = \log(100/T) \quad (1.17)$$

用下面的方程可以确定被溶液层吸收的辐射强度:

$$I_a = I_0 - I = I_0(1 - T) = I_0(1 - e^{-alc'}) \quad (1.18)$$

$$I_a = I_0 - I = I_0(1 - T) = I_0(1 - 10^{-\epsilon l c}) \approx 2.303 I_0 \epsilon l c = 2.303 I_0 E \quad (1.19)$$

当溶液在具有活性表面(即被辐照的表面)为 S 的反应器中受强度为 I_0 的光辐照时,吸收的能量由下面的方程给出:

$$I_a S = I_0 S(1 - T) \approx 2.303 I_0 S E = 2.303 \epsilon I_0 S l c = 2.303 \epsilon I_0 V c \quad (1.20)$$

式中 V 是溶液的体积(厘米³或升)。

在聚合物光化学领域中,大量试验是用薄膜做的。图1.2是入射光穿过薄膜层的示意图。在厚度为 l 的薄膜层中,被吸收的光 I_a 用下式表示:

$$I_a = I_0 - I = \int_0^l I_0 a e^{-ax} dx = I_0(1 - e^{-al}) \quad (1.21)$$

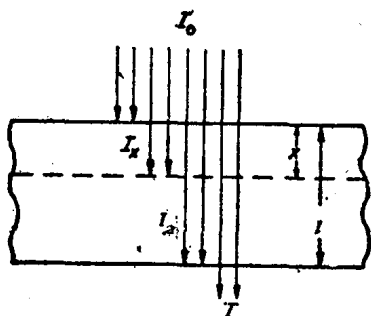


图 1.2 光辐照薄膜的示意图

在厚度为 dx 的层上,单位面积吸收的量子数可写成:

$$\frac{d(I_0 - I)}{dx} = - \frac{dI}{dx} = I_0 a e^{-ax} \quad (1.22)$$

每克薄膜样品在深度 x 处吸收的能量可用下式表示:

$$E_{a(x)} = t \nu I_0 a e^{-ax} \quad (1.23)$$

式中 t (秒)为照射时间; ν (厘米³/克)为薄膜的比容。

当原始光 (I_0) 以某一角度照在薄膜表面上,或者当聚合物薄膜含有颜料时,就可以观察到多次内反射现象(图1.3)。